

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-40128

(43)公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51)IntCl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-202411

(71)出願人 000003067

(22)出願日 平成9年(1997) 7月11日

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 電池用セパレータおよび電池

(57)【要約】

【課題】 ゲル電解質を利用する電池において、ゲル電解質の機械的強度の低さ、熱的安定性の低さ、保持できる電解質溶液量の少なさを改善し、また、ゲル電解質の原料となる高分子物質の選択の幅を広げる。

【解決手段】 電解質溶液を保持可能な高分子物質とポリオレフィン等の樹脂との混合物が延伸されたものである電池用セパレータ。前記高分子物質が、電解質溶液の保持によりゲル化するため、固体電解質としての機能をもつ。ゲル電解質が樹脂膜に保持されるため、機械的強度が向上する。また、ゲル電解質単独では自立膜化が不可能であった材料が、使用可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質溶液を保持可能な高分子物質と樹脂との混合物が延伸されたものである電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記樹脂がポリオレフィンである請求項 1 の電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記高分子物質が、エチレンオキシドを含むアクリレートと多官能のアクリレートとの重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアルキレンオキサイドおよびフッ素系高分子化合物から選択される少なくとも 1 種 10

である請求項 1 または 2 の電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記高分子物質が電解質溶液を保持してゲル化しており、固体電解質として働く請求項 1～3 のいずれかの電池用セパレータ。

【請求項 5】 請求項 4 の電池用セパレータを有する電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム 2 次電池等に用いられる電池用セパレータと、この電池用セパレータを有する電池とに関する。 20

【0002】

【従来の技術】携帯型のパーソナルコンピュータ、ビデオカメラ等に用いられる 2 次電池には、高エネルギー密度でしかも充放電サイクル寿命の長いことが求められる。2 次電池としては、従来から鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などが利用されているが、さらに高エネルギー密度の 2 次電池としてリチウムイオン 2 次電池が実用化されている。

【0003】従来、このような 2 次電池の電解質には、液体が用いられるのが一般的であったが、電解質を固体状とできれば、液漏れの防止やシート構造化が可能となる。このため、固体状電解質を利用する電池は、次世代タイプとして注目されている。特に、現在、携帯型のパーソナルコンピュータ等での利用が急速に広まっているリチウムイオン 2 次電池を、シート化、積層小型化することができれば、さらに応用範囲が広がるものとして期待されている。

【0004】こうした固体状電解質としては、セラミックス材料、高分子材料あるいはそれらを複合化した材料を用いるものが提案されている。中でも、電解質溶液を用いて高分子物質を可塑化することにより得られるゲル電解質は、液体系の高導電率と高分子系の可塑性とを兼ね備えているため、固体電解質開発の上で有望視されている。

【0005】ところで、ゲル電解質を電池に利用した例は、すでに米国特許第 3,985,574 号明細書に開示されている。その中で、過塩素酸アンモニウム等の支持電解質と、プロピレン・カーボネート等の溶媒とを取り込んでゲル化したポリアセタールを、セパレータや正 50

極に用いる例が示されており、負極にはリチウムを用いて電池を構成している。

【0006】また、米国特許第 5,296,318 号明細書では、リチウム・インターカレーション電池の正極・負極およびセパレータの高分子マトリクスに、フッ化ビニリデンと 6 フッ化プロピレンとの共重合体を用いている。

【0007】しかし、これらのゲル電解質については、以下に挙げる点が問題となっている。

【0008】1) 通常の液体系電解質に比べ、熱的に不安定であるため、使用温度範囲が限られること、また、電解質溶液で可塑化して膜化しているため、

2) 機械的強度が低いこと、

3) 電解質溶液の保持量を多くすると、自立膜とすることができなくなるため、保持できる電解質溶液量に限界があること、

4) 膜化できる材料が限定されること

【0009】上記 2)、4) は相互に関連しており、電解質を含有することが可能であって、かつ、目標とする電気伝導度も得られるが、機械的強度に問題が生じて使用に耐えない材料が多い。また、固体電解質に適用するためには耐溶剤性が高い必要があるが、これは、膜化するために必要な溶液化の際に、適当な溶媒が見つかりにくいことを意味する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ゲル電解質を利用する電池において、ゲル電解質の機械的強度の低さ、熱的安定性の低さ、保持できる電解質溶液量の少なさを改善し、また、ゲル電解質の原料となる高分子物質の選択の幅を広げることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記 (1)～(5) のいずれかの構成により達成される。

(1) 電解質溶液を保持可能な高分子物質と樹脂との混合物が延伸されたものである電池用セパレータ。

(2) 前記樹脂がポリオレフィンである上記 (1) の電池用セパレータ。

(3) 前記高分子物質が、エチレンオキシドを含むアクリレートと多官能のアクリレートとの重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアルキレンオキサイドおよびフッ素系高分子化合物から選択される少なくとも 1 種である上記 (1) または (2) の電池用セパレータ。

(4) 前記高分子物質が電解質溶液を保持してゲル化しており、固体電解質として働く上記 (1)～(3) のいずれかの電池用セパレータ。

(5) 上記 (4) の電池用セパレータを有する電池。

【0012】

【作用および効果】本発明の電池用セパレータは、以下の工程により製造される。まず、電解質溶液を保持可能な高分子物質と、樹脂とを、混合する。得られた混合物

を延伸して、多孔質状または不織布状の膜とした後、電解質溶液を含浸させる。電解質溶液の含浸により上記高分子物質はゲル電解質となる。このような工程により、ゲル電解質を含む樹脂からなる多孔質状または不織布状の膜が得られる。この膜は、セパレータかつ固体電解質として機能する。

【0013】従来、固体電解質としてゲル電解質を用いる場合には、ゲル電解質を単独で用いていたため、機械的強度が不十分であり、利用できる高分子物質に制限があり、熱的に不安定であり、保持できる電解質溶液量が少なかった。これに対し本発明では、多孔質膜状または不織布状の樹脂膜中にゲル電解質が保持されるので、機械的強度が著しく高くなり、熱的にも安定となる。また、ゲル電解質に電解質溶液を多量に保持させても、自立膜とすることができる。

【0014】したがって、本発明では、ゲル電解質の製造に単独で用いた場合には機械的強度の著しく劣る膜しか得られない高分子物質や、単独で用いた場合にはゲル電解質の膜状化が不可能な高分子物質、あるいは、多量に保持させると自立膜とすることができなくなる高分子物質を用いた場合でも、実用的な機械的強度をもつ膜状体とすることができ、しかも、従来のゲル電解質と同等の電気伝導度が得られる。また、本発明の電池用セパレータは、従来のセパレータと同様に多孔質状または不織布状なので、従来のセパレータと同様にシャットダウン機構としての機能をもつ。

【0015】なお、ポリオレフィン等の樹脂を膜状化して延伸することにより、多孔質の電池用セパレータを作製することは、例えば特開平8-20659号公報などに記載されている。しかし、このような電池用セパレータに固体電解質を担持させて、セパレータ自体を固体電解質として利用する旨の提案は、従来なされていない。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明では、電解質溶液を保持可能な高分子物質と樹脂との混合物を延伸することにより、電池用セパレータを作製する。電池に適用する際には、上記高分子物質に電解質溶液を保持させてゲル化することにより、セパレータ自体を固体電解質として機能させる。以下、本発明について、詳細に説明する。

【0017】電解質溶液を保持可能な高分子物質

本発明では、高分子物質と樹脂との混合物を膜状化して用いるので、単独で自立膜化が可能な高分子物質に限らず、自立膜化が不可能なために従来はゲル電解質材料として使用できなかった高分子物質も、用いることができる。

【0018】本発明で用いることが可能な高分子物質の具体例としては、公知のゲル型SPE用高分子が挙げられる。このような高分子としては、例えば、

1) 光重合性のモノマーであるエチレンオキサイドを含むアクリレートと多官能のアクリレートとの重合体、

2) ポリアクリロニトリル、

3) ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド等のポリアルキレンオキサライド、

4) ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(CTFE)共重合体

[P(VDF-CTFE)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P(VDF-TFE-HFP)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等のフッ素系高分子などが好ましい。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上であるものが好ましく、特に、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(VDF-CTFE)]が好ましい。VDF-CTFE共重合体は、例えばセントラル硝子(株)から商品名「セラルソフト(G150, G180)」として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ31508」等として販売されている。また、VDF-HFP共重合体は、エルファトケム社から商品名「KynarFlex2750(VDF:HFP=85:15wt%)」、「KynarFlex2801(VDF:HFP=90:10wt%)」等として、日本ソルベイ(株)から商品名「ソレフ11008」、「ソレフ11010」、「ソレフ21508」、「ソレフ21510」等として販売されている。

【0019】なお、上記高分子物質のうち、例えば[P(VDF-TFE-HFP)]は、従来、電解質溶液によるゲル化は可能であったが、自立膜とすることは困難であった。しかし、本発明では、電解質溶液でゲル化した[P(VDF-TFE-HFP)]を樹脂に保持させることにより、自立膜を形成することが可能である。

【0020】樹脂

電解質溶液を保持可能な高分子物質と混合される樹脂は、延伸による膜状化が可能で、かつ、延伸による多孔質化が可能であれば特に限定されず、結晶性を有する各種樹脂、例えばポリオレフィン、ポリアミド、ハロゲン含有ビニル系ポリマー、ポリエステル等から適宜選択すればよいが、好ましくはポリオレフィンを用いる。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、特にポリエチレンが好ましい。

【0021】電解質溶液

電解質は、適用される電池の種類に応じて適宜選択すればよい。例えばリチウム2次電池に適用する場合には、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi等から1種または2種以上を選択して用いればよい。

【0022】電解質溶液の溶媒としては、リチウム2次

電池等への応用を考えると、高い電圧をかけた場合にも分解の起こらないものが好ましく、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグライム等の非水溶媒が好ましい。

#### 【0023】電池用セパレータの製造方法

まず、上記高分子物質と樹脂とを混合する。樹脂に対する高分子物質の重量比は、0.1～4程度であることが好ましい。樹脂は、通常、ペレット状のものをいれればよいが、繊維状や他の形状のものをいれてもよい。樹脂ペレットとしては、粒径0.01～1mm程度のものが好ましい。高分子物質と樹脂とは、40～250℃程度の温度で混練し、通常、押し出し成形によりシート化する。

【0024】次いで、得られたシートを延伸する。延伸率は、通常、10程度以下とすることが好ましい。この延伸は、一軸延伸であっても二軸延伸であってもよく、一軸延伸後に、さらに二軸延伸を行ってもよい。この延伸により、シートには多数の貫通孔が形成されて、多孔質状または不織布状の膜となる。延伸後の膜の厚さは、好ましくは20～100μm程度である。

【0025】次に、延伸されたシートに、必要に応じ加温した電解質溶液を含浸させてゲル化し、シート中の高分子物質をゲル電解質とする。

【0026】なお、上述した製造方法のほか、例えば不織布状の樹脂膜に高分子物質を付着させる方法を利用することもできる。

#### 【0027】電池

本発明の電池用セパレータが適用される電池は特に限定されないが、本発明の電池用セパレータは、シート型や円筒型等の各種リチウム2次電池に特に好適である。上記電池用セパレータは、正極と負極との間に設けられ、セパレータとして働くと共に、固体電解質として働く。リチウム2次電池の負極活物質には、炭素、リチウム金属、リチウム合金、酸化物材料等が用いられ、正極活物質には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物や炭素等が用いられる。リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能

な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】高分子物質としてフッ素系高分子〔P(VDF-HFP)〕の粉末を、樹脂としてアイソスタチックポリプロピレン（メルトインデックス：1.2g/10分、密度0.905g/cm<sup>3</sup>、融点：170℃）のペレットを用意した。そして、樹脂100重量部に対し高分子物質を50重量部添加し、200℃で混練して押し出し成形を行い、シート化した。得られたシートを、押し出し方向と同一の方向に150℃で一軸延伸した。延伸率は1.5倍とした。さらに、このシートに対し、直交する2方向に150℃で4×4倍延伸を行った。延伸後の膜の厚さは、50μmであった。

【0030】次いで、シートを50℃に加温した電解質溶液に浸漬した後、乾燥させ、ゲル電解質を担持する電池用セパレータを得た。電解質溶液には、1Mの $\text{LiClO}_4$ /プロピレンカーボネートとアセトンとの混合物を用いた。この電池用セパレータの電気伝導度を交流インピーダンス法により測定したところ、2mS/cmであり、ゲル電解質単独の場合と同等であることが確認できた。

【0031】上記電池用セパレータを用い、以下の手順でリチウム2次電池のセルを作製した。

【0032】正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を、導電助剤としてカーボンブラックを、バインダとしてPVDFを用意し、活物質：導電助剤：バインダ＝92：4：4（重量比）となるように秤量し、溶媒としてNMPを用いてペースト化した。得られたペーストをドクターブレード法により塗膜化して乾燥し、正極とした。

【0033】また、負極活物質として黒鉛を、バインダとしてPVDFを用い、負極活物質：バインダ＝92：8となるように秤量し、以降は正極の場合と同様にして負極を作製した。

【0034】上記電池用セパレータを挟んで上記正極と上記負極とを積層してセルを構成し、充放電特性を測定した。測定に際しては定電流定電圧で充放電を行い、電流密度は20mA/dm<sup>2</sup>とした。測定の結果、正極活物質1gあたりの放電容量は、130mA/gであった。

【0035】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。